

L7 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
 AN 1995:312270 CAPLUS
 DN 122:82918
 TI Multiphase polymer mixtures, their use and moldings therefrom
 IN Gottschalk, Axel; Seitz, Friedrich; Stadler, Raimund; Auschra, Clemens
 PA BASF A.-G., Germany
 SO Ger. Offen., 16 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DT Patent
 LA German
 IC ICM C08L071-12
 ICS C08L053-00; D01F006-94; D01F006-56
 ICA C08L025-08; C08L025-12; C08L033-06; C08L033-20; C08J005-00; C08J005-18;
 B29C045-00; B29C047-00
 ICI C08L071-12, C08L025-00; C08L053-00, C08L053-02, C08L033-06; B29K023-00,
 B29L031-30, B29L031-00
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 4240445	A1	19940609	DE 1992-4240445	19921202 <--
	WO 9412572	A1	19940609	WO 1993-EP3291	19931124
	W: JP, US				
	RW: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE				
	EP 672085	A1	19950920	EP 1994-901860	19931124
	EP 672085	B1	19970305		
	R: AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE				
	JP 08504225	T2	19960507	JP 1993-512753	19931124
	AT 149548	E	19970315	AT 1994-901860	19931124
	ES 2099576	T3	19970516	ES 1994-901860	19931124
PRAI	DE 1992-4240445		19921202		
	WO 1993-EP3291		19931124		
AB	The mixts. contain polyoxyphenylene 10-89, block terpolymer based on vinylarom., conjugated diene, and C1-18-alkyl (meth)acrylate 1-40, and third polymer component 10-89%. The block copolymer serves as a compatibilizer for the other two components. Thus, a blend of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) 18, 38:24:38 butadiene-Me methacrylate-styrene triblock copolymer 9, and SAN polymer 73 parts was obtained. The glass temp. of the polyoxyphenylene was lowered from 227 to 205.degree. by the compatibilizer.				
ST	polyoxyphenylene SAN polymer blend compatibilizer; block polymer compatibilizer blend				
IT	Polyoxyphenylenes				
	RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses)				
	(compatibilized polyoxyphenylene-SAN polymer blends)				
IT	9003-54-7, SAN polymer 24938-67-8, Poly[oxy(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)] 25134-01-4, 2,6-Dimethylphenol homopolymer				
	RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses)				
	(compatibilized polyoxyphenylene-SAN polymer blends)				
IT	105935-35-1, Butadiene-methyl methacrylate-styrene block copolymer 105935-35-1D, hydrogenated				
	RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses)				
	(triblock; compatibilized polyoxyphenylene-SAN polymer blends)				

=>

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 40 445 A 1**

②① Aktenzeichen: P 42 40 445.2
②② Anmeldetag: 2. 12. 92
④③ Offenlegungstag: 9. 6. 94

⑤① Int. Cl.5:
C 08 L 71/12
C 08 L 53/00
D 01 F 6/94
D 01-F 6/56
// (C08L 71/12,25:00)
(C08L 53/00,53:02,
33:06)C08L 25/08,
25/12,33/06,33/20,
C08J 5/00,5/18,B29C
45/00,47/00,B29K
23:00, B29L 31:30,
31:00

DE 42 40 445 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Gottschalk, Axel, Dr., 6730 Neustadt, DE; Seitz,
Friedrich, Dr., 6701 Friedelsheim, DE; Stadler,
Raimund, Prof. Dr., 6501 Mannheim, DE; Auschra,
Clemens, 6500 Mainz, DE

⑤④ Mehrphasige Polymermischungen

- ⑤⑦ Mehrphasige Polymermischungen, enthaltend
- A) 10 bis 89 Gew.-% eines Polyphenylenethers
 - B) 1 bis 40 Gew.-% eines A-B-C-Blockcopolymeren, aufgebaut aus einem vinylaromatischen Block A und einem konjugierten Dien als Block B sowie einem Block C aus C₁-C₁₈ Alkylestern der Acrylsäure oder C₁-C₁₈-Alkylestern der Methacrylsäure oder deren Mischungen,
 - C) 10 bis 89 Gew.-% mindestens einer weiteren Polymerkomponente, welche von A) und B) verschieden ist.

DE 42 40 445 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 94 408 023/131

16/38

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Mehrphasige Polymermischungen, enthaltend

- A) 10 bis 89 Gew.-% eines Polyphenylenethers
- B) 1 bis 40 Gew.-% eines A-B-C-Blockcopolymeren, aufgebaut aus einem vinylaromatischen Block A und einem konjugierten Dien als Block B sowie einem Block C aus C₁—C₁₈ Alkylestern der Acrylsäure oder C₁—C₁₈ Alkylestern der Methacrylsäure oder deren Mischungen,
- C) 10 bis 89 Gew.-% mindestens einer weiteren Polymerkomponente, welche von A) und B) verschieden ist.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art und die daraus hergestellten Formkörper.

Polymerblends dienen im allgemeinen der Verbindung zweier unterschiedlicher Polymere mit den jeweils wünschenswerten Eigenschaften der Einzelkomponenten, wobei möglichst die unerwünschten Eigenschaften kompensiert werden sollen. Auf diese Weise können mit neuen Blendzusammensetzungen andere Anwendungsgebiete erschlossen werden.

Jedoch zeigen makromolekulare Stoffe eine ausgeprägte Abneigung, sich mit anderen Polymeren zu vermischen, so daß Blendzusammensetzungen meist einen Verträglichkeitsvermittler enthalten. Polyphenylenether sind amorphe Polymere, deren Mischbarkeit mit anderen Polymeren außerordentlich gering ist.

Es ist für den Fachmann wünschenswert, die Zähigkeit des PPE's zu erhöhen und gleichzeitig die sehr gute Wärmeformbeständigkeit zu erhalten. Eine sehr gute Zähigkeit weisen z. B. ABS Polymere auf, die eine geringe Wärmeformbeständigkeit zeigen. Da diese Polymere nicht miteinander verträglich sind, ist es notwendig, einen Phasenvermittler beim Aufbau des Blends zu verwenden.

Aus der JP 01/054052 ist bekannt, ein Copolymer aus Styrol-Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat für PPE/ABS Blends zu verwenden.

Die Phasenanbindung ist jedoch nicht ausreichend, da die Grenzflächenspannung noch zu ausgeprägt ist. Folglich zeigen Formteile aus diesen Mischungen eine unbefriedigende Zähigkeit (insbesondere im Hinblick auf die Deformierung vor dem duktilen Bruch) sowie eine nicht ausreichende Spannungsrißbeständigkeit und Bindehaftfestigkeit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, mehrphasige Polymermischungen auf der Basis von Polyphenylenethern und mit PPE unverträglichen Polymeren zur Verfügung zu stellen, die durch einen Verträglichkeitsvermittler mit möglichst vielen Polymeren gute Blendzusammensetzungen mit einer guten Phasenanbindung ergeben. Diese sollen sich durch eine gute Wärmeformbeständigkeit in Kombination mit einer sehr guten Zähigkeit (insbesondere multiaxialen Schlagzähigkeit) sowie Spannungsrißbeständigkeit und Bindehaftfestigkeit auszeichnen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten mehrphasigen Polymermischungen gefunden. Bevorzugte Mischungen dieser Art sowie ihre Verwendung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen 10 bis 89, bevorzugt 10 bis 79 und insbesondere 15 bis 50 Gew.-% eines Polyphenylenethers.

Die Polyphenylenether weisen im allgemeinen ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) im Bereich von 10 000 bis 80 000, vorzugsweise von 20 000 bis 60 000 auf.

Dies entspricht einer reduzierten spezifischen Viskosität (η_{red}) von 0,2 bis 0,9 dl/g, vorzugsweise von 0,35 bis 0,8 und insbesondere 0,45 bis 0,6, gemessen in einer 0,5 gew.-%-igen Lösung in Chloroform bei 25°C nach DIN 53 726.

Geeignete Polyphenylenether sind an sich bekannt und werden vorzugsweise durch oxidative Kupplung von in o-Positionen disubstituierten Phenolen hergestellt.

Als Beispiele für Substituenten sind Halogenatome wie Chlor oder Brom und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die vorzugsweise kein α -ständiges tertiäres Wasserstoffatom aufweisen, z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylreste zu nennen. Die Alkylreste können wiederum durch Halogenatome wie Chlor oder Brom oder durch eine Hydroxylgruppe substituiert sein. Weitere Beispiele möglicher Substituenten sind Alkoxyreste, vorzugsweise mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Halogenatome und/oder Alkylgruppen substituierte Phenylreste. Ebenfalls geeignet sind Copolymere verschiedener Phenole wie z. B. Copolymere von 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Polyphenylenether eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden solche Polyphenylenether eingesetzt, die mit vinylaromatischen Polymeren verträglich, d. h. ganz oder weitestgehend in diesen Polymeren löslich sind (vgl. A. Noshay, Block Copolymers, S. 8 bis 10, Academic Press, 1977 und O. Olabisi, Polymer-Polymer Miscibility, 1979, S. 117 bis 189). Beispiele für Polyphenylenether sind Poly(2,6-dilauryl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-methoxy-6-ethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-ethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-chlor-1,4-phenylenether), Poly(2,5-dibrom-1,4-phenylenether). Bevorzugt werden Polyphenylenether eingesetzt, bei denen die Substituenten Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, wie Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylenether) und Poly(2-ethyl-6-propyl-1,4-phenylenether).

Weiterhin sind Pfropfpolymer aus Polyphenylenether und vinylaromatischen Polymeren wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol und Chlorstyrol sowie funktionalisierte oder modifizierte Polyphenylenether wie sie z. B. aus WO-A 86/02086, WO-A 87/00540, EP-A-222 246, EP-A-223 116 und EP-A-254 048 bekannt sind, geeignet.

Die Komponente A kann bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 40 Gew.-% durch ein vinylaromatisches Polymer ersetzt werden.

Das vinylaromatische Polymer ist vorzugsweise mit dem eingesetzten Polyphenylenether verträglich.

Das Molekulargewicht dieser an sich bekannten und im Handel erhältlichen Polymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1500 bis 2 000 000, vorzugsweise im Bereich von 70 000 bis 1 000 000.

Beispiele für bevorzugte, mit Polyphenylenethern verträgliche vinylaromatische Polymere sind der bereits erwähnten Monographie von Olabisi, S. 224 bis 230 und 245 zu entnehmen. Nur stellvertretend seien hier vinylaromatische Polymere aus Styrol, Chlorstyrol, α -Methylstyrol und p-Methylstyrol genannt; in untergeordneten Anteilen (vorzugsweise nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 8 Gew.-%), können auch Comonomere wie (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäureester am Aufbau beteiligt sein. Besonders bevorzugte vinylaromatische Polymere sind Polystyrol und schlagzäh modifiziertes Polystyrol. Es versteht sich, daß auch Mischungen dieser Polymeren eingesetzt werden können. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise nach dem in der EP-A-302 485 beschriebenen Verfahren.

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Polymermischungen 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20, und insbesondere 5 bis 19 Gew.-% eines ABC Blockcopolymeren, welches aus einem vinylaromatischen Block A und einem konjugierten Dien als Block B sowie einem Block C aus $C_1 - C_{18}$ Alkylestern der Acrylsäure oder $C_1 - C_{18}$ Alkylestern der Methacrylsäure oder deren Mischungen aufgebaut ist.

Unter Blockcopolymeren werden bekanntlich solche Copolymere verstanden, bei denen die unterschiedlichen Monomeren nicht statistisch in der Kette eingebaut sind, sondern in denen homopolymere Kettenabschnitte (Polymerblöcke) der verschiedenen Monomeren miteinander verknüpft sind. Bei Zweiblockcopolymeren der allgemeinen Formel A-B ist der homopolymere Kettenabschnitt A mit dem homopolymere Kettenabschnitt B eines anderen Monomeren verbunden.

Entsprechend wird bei Dreiblockcopolymeren der allgemeinen Formel A-B-C der homopolymere Kettenabschnitt B anschließend mit dem homopolymere Kettenabschnitt C eines anderen Monomeren verbunden.

Die Blockcopolymeren B) zeichnen sich dadurch aus, daß der Block A mit dem Polyphenylenether A) verträglich ist und der Block C mit der weiteren Polymerkomponente C) verträglich ist. Unter der Verträglichkeit zweier Polymerkomponenten versteht man im allgemeinen die Mischbarkeit der Komponenten oder die Neigung des einen Polymeren, sich in der anderen Polymerkomponente zu lösen (siehe B. Vollmert, Grundriß der makromolekularen Chemie, Band IV, S. 222 ff, E. Vollmert-Verlag 1979).

Zwei Polymere sind umso besser verträglich, je geringer die Differenz ihrer Löslichkeitsparameter ist. Derartige Parameter sowie die Mischungsenthalpie sind nicht einheitlich für alle Polymeren bestimmbar, so daß die Löslichkeit nur indirekt, z. B. durch Torsions-Schwingungs- oder DTA-Messungen bestimmbar ist, da bei Copolymeren die für die Einzelkomponenten charakteristischen Stufen entfallen.

Die in den erfindungsgemäßen Polymermischungen enthaltenen ABC Blockcopolymere weisen eine Glasübergangstemperatur der Blöcke A) und C) von größer 0°C , bevorzugt größer 80°C auf und der Block B eine Glasübergangstemperatur von kleiner 0°C , bevorzugt kleiner -30°C auf.

Die Gewichtsverhältnisse der Blöcke, bezogen auf die Komponente B), betragen:

10 bis 85, vorzugsweise 15 bis 80 und insbesondere 30 bis 60 Gew.-% des Blockes A),

5 bis 80, vorzugsweise 5 bis 60 und insbesondere 5 bis 40 Gew.-% des Blockes B)

10 bis 85, vorzugsweise 15 bis 80 und insbesondere 25 bis 60 Gew.-% des Blockes C).

Im folgenden werden die einzelnen Aufbaukomponenten des ABC Blockcopolymeren beschrieben:

Der Block A besteht aus einem vinylaromatischen Polymeren.

Beispiele für bevorzugte, mit Polyphenylenethern verträgliche vinylaromatische Polymere sind der Monographie von O. Olabisi, Polymer-Polymer Miscibility, 1979, S. 224 bis 230 und 245 zu entnehmen.

Es kommen sowohl Homo- als auch Copolymerisate von vinylaromatischen Monomeren mit 8 bis 12 C-Atomen in Betracht.

Als monovinylaromatische Verbindungen kommen dabei insbesondere Styrol in Betracht, ferner die kern- oder seitenkettenalkylierten Styrole. Als Beispiele seien Chlorstyrol, α -Methylstyrol, Styrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol und p-tert.-Butylstyrol genannt. Vorzugsweise wird jedoch Styrol allein verwendet.

Die Homopolymerisate werden im allgemeinen nach den bekannten Verfahren in Masse, Lösung oder Suspension hergestellt (vgl. Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Band 19, Seiten 265 bis 272, Verlag Chemie, Weinheim 1980). Die Homopolymerisate können Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w von 1500 bis 2 000 000, vorzugsweise von 50 000 bis 1 000 000 aufweisen, die nach üblichen Methoden bestimmt werden können.

Als Comonomere zur Herstellung von Copolymerisaten kommen z. B. (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäurealkylester mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid sowie Maleinsäureimide, Acrylamid und Methacrylamid sowie N,N- oder N-alkylsubstituierten Derivate mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Frage.

Die Comonomeren sind je nach ihrer chemischen Struktur in unterschiedlichen Mengen in den Styrolpolymerisaten enthalten. Entscheidend für den Gehalt an Comonomeren im Mischpolymerisat ist die Mischbarkeit des Copolymerisates mit dem Polyphenylenether. Solche Mischungsgrenzen sind bekannt und beispielsweise in der US-P 4 360 618, 4 405 753 und in der Veröffentlichung von J.R. Fried, G.A. Hanna, Polymer Eng. Scie. Band 22 (1982) Seite 705 ff beschrieben. Die Herstellung der Copolymeren erfolgt nach bekannten Verfahren, die beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Band 19, Seite 273 ff, Verlag Chemie, Weinheim (1980) beschrieben sind. Die Copolymerisate haben im allgemeinen Gewichtsmittel des Molekulargewichtes (M_w) von 10 000 bis 500 000, vorzugsweise von 70 000 bis 300 000, die nach üblichen Methoden bestimmt werden können.

Der Block B besteht aus einem Polymeren eines konjugierten Diens mit 4 bis 16 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 8 C-Atomen.

Als Beispiele seien 1,3 Pentadien, alkylsubstituierte Diene wie 2,3 Dimethylbutadien oder konjugierte Hexa-

diene, Heptadiene sowie Octadiene und cyclische Diene wie Cyclopentadien genannt, wobei Butadien und Isopren bevorzugt sind. Es können auch Mischungen der konjugierten Diene zum Aufbau des Blockes B) verwendet werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Das mittlere Molekulargewicht des Blockes B ist in weiten Bereichen unkritisch. Es hat sich jedoch als vorteilhaft herausgestellt, wenn B ein ungefähr gleiches oder niedrigeres Molekulargewicht wie der Block A oder C aufweist. Das mittlere Molekulargewicht des Polymerblockes B ist beispielsweise durch Differenzbildung der Molekulargewichte von A) und C) zum mittleren Molekulargewicht des Blockcopolymeren A-B-C erhältlich.

Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Blöcke A oder C ungefähr die gleiche oder eine größere Blocklänge aufweisen wie die Komponente A) oder C), mit denen die jeweiligen Blöcke verträglich sind.

Als Monomere, welche den Block C des Copolymeren bilden, eignen sich C₁- bis C₁₈-Alkylester der Methacrylsäure oder Acrylsäure oder deren Mischungen.

Als Ester der Acrylsäure verwendet man erfindungsgemäß die C₁—C₁₈-Alkylester wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Oktyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder Stearylacrylat, bevorzugt Methylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

Als Ester der Methacrylsäure verwendet man erfindungsgemäß die C₁—C₁₈-Alkylester wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Oktyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder Stearylmethacrylat, bevorzugt Methylmethacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

Die Verwendung von hydroxy-, epoxy- und aminofunktionellen Methacrylaten und Acrylaten ist ebenfalls möglich. Hierbei ist es vorteilhaft, die funktionellen Gruppen durch z. B. Trialkylsilylgruppen vor der Polymerisation zu schützen. Derartige Polymerisationsverfahren in Anwesenheit von Schutzgruppen sind bei S. Nakahama et al, Prog. Polym. Sci. Vol. 15, 299—335, 1990 beschrieben.

Als weitere Comonomere kann man bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%, der folgenden beispielhaft aufgeführten Monomeren einsetzen:

- Vinylaromaten wie Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol oder p-tert.-Butylstyrol;
- p-Aminostyrol;
- p-Hydroxystyrol;
- p-Vinylbenzoesäure
- Acryl- und Methacrylsäure;
- Acryl- und Methacrylamid;
- Maleinsäure sowie deren Imide und C₁—C₁₀-Alkylester;
- Fumarsäure sowie deren Imide und C₁—C₁₀-Alkylester;
- Itakonsäure sowie deren Imide und C₁—C₁₀-Alkylester;
- Acryl- und Methacrylnitril;
- Hydroxyalkyl(meth)acrylate.

Die Herstellung der Blockcopolymeren B kann nach bekannten Methoden der anionischen Blockcopolymerisation durch sequentielle Addition der Monomeren oder Kopplungstechniken erfolgen. Derartige Verfahren werden z. B. in den US-Patentschriften 3 251 905, 3 390 207, 3 598 887 und 4 219 627 ausführlich beschrieben. Als Initiatoren für die Polymerisation eignen sich alkalimetallorganische Verbindungen, vorzugsweise Lithiumalkyle wie z. B. Methylolithium, Ethyllithium, n- oder s-Butyllithium oder Isopropyllithium. Besonders bevorzugt wird n- oder s-Butyllithium eingesetzt. Als Lösungsmittel für die Polymerisation eignen sich zweckmäßig geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. n-Octan oder n-Hexan, sowie einfache oder substituierte cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Toluol, Benzol sowie jede beliebige Mischung der aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe. Vorteilhaft wird Cyclohexan als Lösungsmittel verwendet.

Als Lösungsmittelkomponenten sind ferner Ether wie Tetrahydrofuran oder Diethylether sowie tertiäre Amine wie z. B. Tetramethylethyldiamin oder Pyridin in Konzentrationen von 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-% geeignet. Bevorzugt ist Tetrahydrofuran.

Alle Einsatzstoffe müssen von sauerstoff- und protonenaktiven Verunreinigungen befreit werden, was z. B. durch Kontaktieren mit Metallorganen oder durch adsorptive Reinigung, z. B. Calciumhydrid erfolgen kann. Die Durchführung der Polymerisation erfolgt unter Inertgasbedingungen bei Temperaturen von -100 bis +120°C, vorzugsweise bei -80 bis 80°C. Es wird bei Drücken gearbeitet, bei denen die Monomeren und Lösungsmittel bei der Polymerisationstemperatur nicht verdampfen. Nach beendeter Polymerisation wird das Polymerisationsgemisch mit einer ausreichenden Menge Wasser, Methanol oder Isopropanol versetzt, um die aktiven Endgruppen bzw. überschüssigen Initiator zu deaktivieren.

Im allgemeinen wird so vorgegangen, daß in einer ersten Polymerisationsstufe der vinylaromatische Kohlenwasserstoff zur Bildung des A-Blocks vollständig auspolymerisiert wird, im zweiten Polymerisationsschritt der Dienkohlenwasserstoff zur Bildung des B-Blocks vollständig umgesetzt wird. Dabei entstehen scharfe Übergänge zwischen den einzelnen Blöcken.

Es ist vorteilhaft, das lebende Anion des Polydienblockes mit sterisch gehinderte Gruppen tragende Verbindungen wie Diphenylethylen zu verkappen. Hierdurch wird ein Angriff des Anions auf die Estergruppierung des (Meth)acrylats vermieden und so wie es gewünscht ist, die Reaktion nahezu ausschließlich über die reaktive Doppelbindung der Meth(acrylate) weitergeführt.

Die so erhaltenen Blockcopolymeren können nach üblichen Verfahren durch Hydrierbehandlung in Polymere übergeführt werden, in denen die aliphatischen ungesättigten Bindungen teilweise abgesättigt sind, d. h. die einen

Hydrierungsgrad von 50 bis 100 Gew.-% aufweisen, bevorzugt 70 bis 100 und insbesondere 90 bis 100 Gew.-%.

Die Hydrierung wird vorzugsweise mit molekularem Wasserstoff und Katalysatoren auf Basis von Metallen oder Metallsalzen der achten Gruppe des Periodensystems durchgeführt. Sie kann in heterogener Phase z. B. mit Raney-Nickel oder bevorzugt in homogener Phase mit Katalysatoren auf Basis von Salzen, insbesondere Carboxylaten, Alkoxiden oder Enolaten des Kobalts, Nickels oder Eisens, die mit Metallalkylen, insbesondere mit Aluminiumalkylen, kombiniert sind oder homogen durch in situ erzeugte Diimine aus z. B. Tosylhydrazid erfolgen. Verfahren zur selektiven Hydrierung von Blockcopolymeren werden u. a. in den US-Patentschriften 3 113 986 und 4 226 952 beschrieben.

Das Polymerisationsgemisch kann zur Isolierung des Polymeren nach bekannten Verfahren wahlweise direkt zur Trockne erhitzt oder mit Wasserdampf behandelt werden, wobei das Lösungsmittel abdestilliert wird. Es kann gleichfalls in einem Überschuß Nichtlösungsmittel wie z. B. Ethanol gefällt und mechanisch abgetrennt und getrocknet oder durch Extruderentgasung aufgearbeitet werden.

Der Restdoppelbindungsgehalt der olefinisch ungesättigten Bindungen wird durch Fourier-Analyse der Infrarotspektren oder durch iodometrische Titration nach Wijs sowie durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt.

Das Gewichtsverhältnis der Monomeren im Blockcopolymeren kann nach üblichen Methoden bestimmt werden, z. B. durch oxidativen Abbau der unhydrierten Blockcopolymeren mit Osmiumtetroxid und gravimetrischer Analyse, IR-spektroskopisch oder über eine Bestimmung des Brechungsindex.

Das mittlere Molekulargewicht des Blockcopolymeren, worunter im Rahmen dieser Erfindung das Zahlenmittel des Molekulargewichtes verstanden wird, soll größer 10 000, bevorzugt größer 50 000 g/Mol, insbesondere größer als 100 000 sein. Es wird, wie unten beschrieben, durch Gelpermeationschromatographie bestimmt.

Bei der Charakterisierung der Blockcopolymeren B werden die folgenden Methoden verwendet:

Die mittleren Molekulargewichte M und Molekulargewichtsverteilungen (Zahlenmittel M_n , Gewichtsmittel M_w , U (Uneinheitlichkeit) = $M_w/M_n - 1$) werden durch Gelpermeationschromatographie anhand von Eichkurven für Polystyrol (Eichsubstanzen mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung: M_w/M_n ca. 1) bei 23°C in 0,125 gew.-%iger Tetrahydrofuranlösung bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1,5 ml/min [vgl. G. Glöckner, "Polymercharakterisierung durch Flüssigkeitschromatographie", Verlag A. Hütig, Heidelberg, 1982] gemessen.

Die chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur des elastomeren Mittelblockes B (1,2 bzw. 1,4 Verknüpfung oder cis/trans Anteile des Diens im Block) wird üblicherweise durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Die Glasübergangstemperaturen werden anhand dynamisch mechanischer Analyse (Meßfrequenz: 1 rad/s) ermittelt.

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Polymermischungen 10 bis 89, vorzugsweise 20 bis 80 und insbesondere 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis C), mindestens einer weiteren Polymerkomponente, welche von A) und B) verschieden ist.

Die Komponente C) ist vorzugsweise mit dem Polyphenylenether A) nicht verträglich.

Beispiele für derartige Polymere sind ASA- oder ABS- oder SAN-Polymerisate oder Polymere aus C_1 bis C_{18} Alkylestern der (Meth)acrylsäure oder Mischungen derartiger Polymere.

Das Mischungsverhältnis der Polymeren ist über weite Grenzen variierbar; für den Fall der Mischung von (Meth)acrylaten mit ASA, ABS oder SAN ist jedoch zu beachten, daß diese nur bis zu einem Acrylnitrilgehalt bis zu 27 Gew.-% (bis 250°C), bis zu 25 Gew.-% (bis 300°C), bezogen auf den Gesamtgehalt an z. B. ABS, mischbar sind.

Bevorzugte ASA-Polymerisate sind aufgebaut aus einer Weich- oder Kautschukphase aus einem Pfropfpolymerisat aus:

C_1 50 bis 90 Gew.-% einer Pfropfgrundlage auf Basis von

C_{11} 95 bis 99,9 Gew.-% eines $C_2 - C_{10}$ -Alkylacrylats und

C_{12} 0,1 bis 5 Gew.-% eines difunktionellen Monomeren mit zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen, und

C_2 10 bis 50 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus

C_{21} 20 bis 50 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen, und

C_{22} 10 bis 80 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern oder deren Mischungen,

in Mischung mit einer Hartmatrix auf Basis eines SAN-Copolymeren C_3) aus:

C_{31} 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 90 und insbesondere 65 bis 85 Gew.-% Styrol und/oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I und

C_{32} 10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 45 und insbesondere 15 bis 35 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

Bei der Komponente C_1) handelt es sich um ein Elastomeres, welches eine Glasübergangstemperatur von unter -20, insbesondere unter -30°C aufweist.

Für die Herstellung des Elastomeren werden als Hauptmonomere C_{11}) Ester der Acrylsäure mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere 4 bis 8 C-Atomen eingesetzt. Als besonders bevorzugte Monomere seien hier tert-, iso- und n-Butylacrylat sowie 2-Ethylhexylacrylat genannt, von denen die beiden letztgenannten besonders bevorzugt werden.

Neben diesen Estern der Acrylsäure werden 0,1 bis 5, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht $C_{11} + C_{12}$ eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen eingesetzt. Von diesen werden difunktionelle Verbindungen, d. h. mit zwei nicht konjugierten

Doppelbindungen bevorzugt verwendet. Beispielsweise seien hier Divinylbenzol, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenylnacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat genannt, von denen die beiden letzten besonders bevorzugt werden.

Verfahren zur Herstellung der Pfropfgrundlage C_1 sind an sich bekannt und z. B. in der DE-B I 260 135 beschrieben. Entsprechende Produkte sind auch kommerziell im Handel erhältlich.

Als besonders vorteilhaft hat sich in einigen Fällen die Herstellung durch Emulsionspolymerisation erwiesen.

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators werden vorzugsweise so gewählt, daß der Latex des Acrylsäureesters, der zumindest teilweise vernetzt ist, eine mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel d_{50}) im Bereich von etwa 200 bis 700, insbesondere von 250 bis 600 nm aufweist.

Vorzugsweise hat der Latex eine enge Teilchengrößenverteilung, d. h. der Quotient

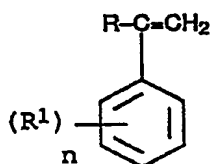
$$Q = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

ist vorzugsweise kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35.

Der Anteil der Pfropfgrundlage C_1 am Pfropfpolymerisat $C_1 + C_2$ beträgt 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 85 und insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von $C_1 + C_2$.

Auf die Pfropfgrundlage C_1 ist eine Pfropfhülle C_2 aufgepfropft, die durch Copolymerisation von

C_{21} 20 bis 90, vorzugsweise 30 bis 90 und insbesondere 30 bis 80 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



wobei R Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen, Wasserstoffatome oder Halogenatome und R^1 Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen oder Halogenatome darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, und

C_{22} 10 bis 80, vorzugsweise 10 bis 70 und insbesondere 20 bis 70 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern oder deren Mischungen erhältlich ist.

Beispiele für substituierte Styrole sind α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol und p-Chlor- α -Methylstyrol, wovon Styrol und α -Methylstyrol bevorzugt werden.

Bevorzugte Acryl- bzw. Methacrylsäureester sind solche, deren Homopolymere bzw. Copolymerisate mit den anderen Monomeren der Komponente (C_{22}) Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C aufweisen; prinzipiell können jedoch auch andere Acrylsäureester eingesetzt werden, vorzugsweise in solchen Mengen, so daß sich insgesamt für die Komponente C_2 eine Glasübergangstemperatur T_g oberhalb 20°C ergibt.

Besonders bevorzugt werden Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit C_1 - C_8 -Alkoholen und Epoxygruppen enthaltende Ester wie Glycidylacrylat bzw. Glycidylmethacrylat. Als ganz besonders bevorzugte Beispiele seien Methylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, Glycidylmethacrylat und n-Butylacrylat genannt, wobei letzterer aufgrund seiner Eigenschaft, Polymerisate mit sehr niedriger T_g zu bilden, vorzugsweise in nicht zu hohem Anteil eingesetzt wird.

Die Pfropfhülle (C_2) kann in einem oder in mehreren, z. B. zwei oder drei, Verfahrensschritten hergestellt werden, die Bruttozusammensetzung bleibt davon unberührt.

Vorzugsweise wird die Pfropfhülle in Emulsion hergestellt, wie dies z. B. in der DE-PS 12 60 135, DE-OS 32 27 555, DE-OS 31 49 357 und DE-OS 34 14 118 beschrieben ist.

Je nach den gewählten Bedingungen entsteht bei der Pfropfmischpolymerisation ein bestimmter Anteil an freien Copolymerisaten von Styrol bzw. substituierten Styrolerivaten und (Meth)Acrylnitril bzw. (Meth)Acrylsäureestern.

Das Pfropfmischpolymerisat $C_1 + C_2$ weist im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von 100 bis 1000 nm, im besonderen von 200 bis 700 nm, (d_{50} -Gewichtsmittelwert) auf. Die Bedingungen bei der Herstellung des Elastomeren (C_1) und bei der Pfropfung werden daher vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen in diesem Bereich resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z. B. in der DE-PS 12 60 135 und der DE-OS 28 26 925 sowie in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9 (1965), S. 2929 bis 2938 beschrieben. Die Teilchenvergrößerung des Latex des Elastomeren kann z. B. mittels Agglomeration bewerkstelligt werden.

Zum Pfropfpolymerisat ($C_1 + C_2$) zählen im Rahmen dieser Erfindung auch die bei der Pfropfmischpolymerisation zur Herstellung der Komponente (C_2) entstehenden freien, nicht gepfropften Homo- und Copolymerisate.

Nachstehend seien einige bevorzugte Pfropfpolymerisate angeführt:

- 1:60 Gew.-% Pfropfgrundlage C_1 aus
- C_{11} 98 Gew.-% n-Butylacrylat und
- C_{12} 2 Gew.-% Dihydrodicyclopentadienylacrylat und

- 40 Gew.-% Pfropfhülle C₂ aus
 C₂₁ 75 Gew.-% Styrol und
 C₂₂ 25 Gew.-% Acrylnitril
 2: Pfropfgrundlage wie bei 1 mit 5 Gew.-% einer ersten Pfropfhülle aus Styrol und
 35 Gew.-% einer zweiten Pfropfstufe aus
 C₂₁ 75 Gew.-% Styrol und
 C₂₂ 25 Gew.-% Acrylnitril
 3: Pfropfgrundlage wie bei 1 mit 13 Gew.-% einer ersten Pfropfstufe aus Styrol und 27 Gew.-% einer
 zweiten Pfropfstufe aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 3 : 1.

Die als Komponente C₃ enthaltenen Produkte können z. B. nach dem in den DE-AS 10 01 001 und DE-AS 10 03 436 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch im Handel sind solche Copolymere erhältlich. Vorzugsweise liegt der durch Lichtstreuung bestimmte Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts im Bereich von 50 000 bis 500 000, insbesondere von 100 000 bis 250 000.

Das Gewichtsverhältnis von (C₁ + C₂) : C₃ liegt im Bereich von 1 : 2,5 bis 2,5 : 1, vorzugsweise von 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere von 1 : 1,5 bis 1,5 : 1.

Geeignete SAN-Polymere als Komponente C) sind vorstehend (siehe C₃₁ und C₃₂) beschrieben.

Die Viskositätszahl der SAN-Polymerisate, gemessen gemäß DIN 53 727 als 0,5 gew.-%ige Lösung in Dimethylformamid bei 23°C liegt im allgemeinen im Bereich von 40 bis 100, vorzugsweise 50 bis 80 ml/g.

ABS-Polymere als Komponente C in den erfindungsgemäßen Polymermischungen weisen den gleichen Aufbau wie vorstehend für ASA-Polymere beschrieben auf. Anstelle des Acrylatkautschukes C₁) der Pfropfgrundlage beim ASA-Polymer werden üblicherweise konjugierte Diene, wie vorstehend beim Aufbau des Blockes B des ABC Copolymerisates beschrieben, eingesetzt, so daß sich für die Pfropfgrundlage C₄ vorzugsweise folgende Zusammensetzung ergibt:

C₄₁ 70 bis 100 Gew.-% eines konjugierten Diens und

C₄₂ 0 bis 30 Gew.-% eines difunktionellen Monomeren mit zwei olefinischen nicht-konjugierten Doppelbindungen.

Pfropfaufgabe C₂ und die Hartmatrix des SAN-Copolymeren C₃) bleiben in der Zusammensetzung unverändert. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich. Die Herstellverfahren sind dem Fachmann bekannt, so daß sich weitere Angaben hierzu erübrigen.

Das Gewichtsverhältnis von (C₄ + C₂) : C₃ liegt im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise von 2 : 1 bis 1 : 2.

Als Komponente C) in den erfindungsgemäßen Polymermischungen kommt weiterhin ein Polymer aus einem C₁—C₁₈ Alkylester der (Meth)acrylsäure oder deren Mischungen in Betracht, wie sie vorstehend beim Aufbau des Blockes C des A-B-C Blockcopolymeren bereits beschrieben wurden.

Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen Polymermischungen auch übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Der Anteil dieser Zusätze beträgt im allgemeinen nicht mehr als 60, insbesondere nicht mehr als 50 und ganz besonders nicht mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis D).

Als Zusatzstoffe seien genannt Hitze- und Lichtstabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente in üblichen Mengen. Weitere Zusatzstoffe sind Verstärkungsmittel wie Glasfasern, Asbestfasern, Kohlenstoff-Fasern, aromatische Polyamidfasern und/oder Füllstoffe, Gipsfasern, synthetische Calciumsilikate, Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide.

Auch niedermolekulare oder hochmolekulare Polymere kommen als Zusatzstoffe in Betracht, wobei Polyethylenwachs als Gleitmittel besonders bevorzugt ist.

Als Pigmente kommen z. B. in Frage TiO₂ und Ruße.

Bei Verwendung von TiO₂ liegt die mittlere Teilchengröße im Bereich von 50—400 nm, insbesondere 150—240 nm. Techn. Verwendung finden Rutile und Anatase, die gegebenenfalls mit Metalloxiden, z. B. Al-oxid, Si-Oxiden, Oxiden des Zn oder Siloxanen beschichtet sind.

Als Ruße sollen mikrokristalline, feinteilige Kohlenstoffe verstanden werden (vgl. Kunststofflexikon, 7. Auflage 1980).

Als geeignet seien die Ofenruße, Acetylenruße, Gasruße sowie die durch thermische Herstellung erhältlichen Thermalruße genannt.

Die Teilchengrößen liegen vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,1 µm und die Oberflächen im Bereich von 10² bis 10⁴ m²/g (BET/ASTM D 3037) bei DBP-Absorptionen von 10² bis 10³ ml/100 g (ASTM d 2414) Als zusätzliche Flammenschutzmittel D) können insbesondere phosphorhaltige Verbindungen in Mengen bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Phosphorsäureester, Phosphinsäureester, Phosphinoxide, Phosphor und org. Phosphate, die in Kombination mit einem Triazinderivat oder Polytetrafluorethylen eingesetzt werden können.

Über Art und Menge dieser Zusatzstoffe lassen sich die gewünschten Eigenschaften der Endprodukte in weitem Maße steuern.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt zweckmäßigerweise durch Mischen der Komponenten bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 320°C in üblichen Mischvorrichtungen, wie z. B. Knetern, Banburymischern und Einschnellenextrudern, vorzugsweise mit einem Zweischneckenextruder. Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung notwendig. Die Reihenfolge des Mischens der Komponenten kann variiert werden, es können zwei oder gegebenenfalls drei Komponenten vorgemischt sein oder es können auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden.

Eine bevorzugte Herstellweise der Polymermischungen erfolgt durch Lösen der Einzelkomponenten in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Tetrahydrofuran oder CHCl_3 /Toluol bei Temperaturen von 20 bis 70, vorzugsweise 30 bis 60°C. Nachdem die einzelnen Komponenten gelöst und intensiv gemischt wurden, wird die Mischung mit einem Überschuß eines Alkohols z. B. Methanol gefällt, das Lösungsmittel abgetrennt und die Polymermischung bei erhöhter Temperatur im Vakuum getrocknet.

Die Herstellung der Probekörper erfolgt üblicherweise durch Verpressen der Schmelze in geeigneten Preßformen bei Temperaturen von 200 bis 320°C.

Aus den erfindungsgemäßen Polymermischungen lassen sich ebenso z. B. durch Spritzguß oder Extrusion Formkörper mit einer guten Phasenanbindung herstellen. Diese weisen eine sehr gute Wärmeformbeständigkeit in Kombination mit einer sehr guten Zähigkeit sowie verbesserte Spannungsrißbeständigkeit und Bindehaftfestigkeit auf. Insbesondere zeigen derartige Formkörper eine überaus große Deformationsfähigkeit, bevor der duktile Bruch erfolgt.

Infolge dieses Eigenschaftsspektrums eignen sich die aus den erfindungsgemäßen Polymermischungen herstellbaren Formkörper besonders für Anwendungen im z. B. Automobilbau, Haushaltsbereich, sonstige Bauteile (Gehäuse).

Beispiele

I. Herstellung des A-B-C Blockcopolymeren

1. Reinigung der Monomeren

Alle Arbeitsschritte wurden unter Stickstoff ausgeführt.

Styrol

Die Reinigung von Styrol erfolgte durch Vortrocknen über fein gepulvertem Calciumhydrid. Zur Feinreinigung wurde das Styrol an einer Hochvakuumlinie entgast und umkondensiert. Vor dem Einkondensieren in die Monomerbürette wurden 100 g Styrol mit Dibutylmagnesium versetzt und drei Stunden gerührt.

Butadien

In einem üblichen Druckgefäß wurden je 100 g Butadien und 10 ml einer 0,5-molaren Lösung von Dibutylmagnesium in Heptan vorgelegt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Butadien wurde aus der Vorratsflasche einkondensiert und mindestens drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

1, 1-Diphenylethylen

1,1-Diphenylethylen wurde mit soviel einer 12%igen Lösung von sekundärem Butyllithium in Cyclohexan/Iso-pentan versetzt, bis sich die charakteristische tiefrote Farbe des Anions bildete. Die weitere Reinigung erfolgte durch fraktionierte Destillation.

Methylmethacrylat

Methylmethacrylat wurde über Calciumhydrid vorgetrocknet. Die Feinreinigung erfolgte durch Entgasen und Umkondensieren im Hochvakuum. Vor dem Einkondensieren in die Monomerbürette wurde das Methylmethacrylat mit Triethylaluminium versetzt. Es wurden dabei ca. 5 ml einer 1,0-molaren Lösung von Triethylaluminium in Hexan pro 100 ml Hexan eingesetzt.

Die gereinigten und entstabilisierten Monomeren Styrol und Methylmethacrylat wurden bis zum Verbrauch bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gelagert.

Reinigung des Lösungsmittels

Tetrahydrofuran technischer Qualität wurde über 6 Stunden mit fein gepulvertem Calciumhydrid unter Rückfluß gehalten. Danach wurde in eine zweite Destillationsapparatur abdestilliert. Das THF wurde solange mit Kalium am Rückfluß erhitzt, bis die notwendige Reinheit erreicht war. Kriterium war dabei die sofortige Bildung des roten Anions des 1,1-Diphenylethylens bei Zugabe von Butyllithium zu einer Probe des THF, die mit wenig 1,1-Diphenylethylen versetzt wurde.

2. Anionische Polymerisation

Die erforderliche Menge Styrol (siehe Tabelle 1) wurde in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel vorgelegt. Diese Lösung wurde auf -85°C abgekühlt. Die berechnete Menge Initiator (sekundäres Butyllithium) (siehe Tabelle 1) wurde zugegeben, wodurch die anionische Polymerisation des Styrolmonomeren gestartet wurde, erkennbar an der stattfindenden exothermen Reaktion — die eine leichte Temperaturerhöhung bewirkt — und der orangefarbenen Farbe des entstehenden Styrylanions. Nach ca. 20 min wurde eine kleine Probe der Lösung zur Molekulargewichtsbestimmung des Polystyrolblocks abgetrennt und in Methanol gefällt.

Die Temperatur wurde auf ca. -50°C erhöht. Anschließend wurde die berechnete Menge Butadien (siehe

Tabelle 1) in das Reaktionsgefäß einkondensiert. Dabei entfärbte sich die Lösung. Nach vollständiger Einkondensation des Butadiens wurde die Temperatur auf ca. -15°C gesteigert. Das Reaktionsgemisch wurde 4 bis 5 Stunden weitergerührt. Unter diesen Bedingungen reagierte das Butadien quantitativ ab.

Zur Verkappung des Polyanions wurde Diphenylethylen in das Reaktionsgefäß eingespritzt. Innerhalb von wenigen Minuten bildete sich die tiefrote Farbe des Diphenylethylenanions. Danach wurde die Temperatur wieder auf -60 bis -70°C abgesenkt. Eine geringe Menge der Lösung wurde an dieser Stelle zu analytischen Zwecken entnommen.

Unter starkem Rühren wurde die benötigte Menge Methylmethacrylat langsam zugetropft. Die Lösung entfärbte sich dabei sofort. Nachdem die gesamte Menge an Methylmethacrylat zugegeben war, wurde zur Vervollständigung der Reaktion die Temperatur auf -50°C angehoben und noch ca. 30 min gerührt. Danach wurde das Triblockcopolymere in Wasser ausgefällt.

Nach der oben beschriebenen Methode können Triblockcopolymere mit beliebigem Verhältnis von Styrol : Butadien : Methylmethacrylat hergestellt werden. Auch die Blocklängen und das Gesamtmolekulargewicht unterliegen keiner Beschränkung.

Tabelle 1

Herstellung der Blockcopolymere (Komponenten B1 — B4); eingesetzte Mengen der Monomeren

	B1	B2	B3	B4
Styrol/g	38	38	48	44
Butadien/g	38	38	17	6
MMA/g	24	24	35	50
THF/ml	1400	1400	1400	1400
sek.-BuLi/12%ig in Cyclohexan/Isopentan	0,31 ml Lösung	0,31	0,33	0,40
1,1-Diphenylethylen/g	0,05	0,05	0,05	0,05

II. Herstellung der mehrphasigen Polymermischungen

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Komponente C

Ein durch kontinuierliche Lösungspolymerisation erhältliches SAN-Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 80/20 ($VZ = 83 \text{ ml/g}$; gemessen gemäß DIN 53 727 als 0,5-gew.-%ige Lösung in DMF bei 23°C .)

Komponente A

Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether) mit einer reduzierten Viskosität ($\eta_{\text{red}} = 0,56$) von 0,56 (gemessen als 1-gew.-%iger Lösung in Chloroform bei 30°C gemäß DIN 53 728).

Komponente B1

Poly(styrol-b-butadien-b-methylmethacrylat)-Blockcopolymer hergestellt durch anionische Polymerisation (wie oben beschrieben) mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_n = 237\,000$ (Zahlenmittel) und einer Uneinheitlichkeit von 0,08. Die Zusammensetzung betrug 38,0 Gew.-% Polystyrol, 38,0 Gew.-% Polybutadien und 24 Gew.-% Polymethylmethacrylat. Der Polybutadien-Mittelblock besteht zu 90 Mol.-% aus 1,2-Einheiten.

Komponente B2

Wie Komponente B1, nur wurde das Dreiblockcopolymer zusätzlich hydriert. Dazu wurde das Dreiblockpolymer in Toluol gelöst (1 Gew.-%) und mit einem vierfachen molaren Überschuß an Tosylhydrazid (bezogen auf die im Butadienblock enthaltenen Doppelbindungen) 5 Stunden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluß gehalten. Es wurde ein Hydrierungsgrad $> 99\%$ erhalten.

Komponente B3

Hydriertes Poly(styrol-b-butadien-methylmethacrylat)-Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von $M_n = 210\,000$ (Zahlenmittel) und einer Uneinheitlichkeit von 0,06. Die Zusammensetzung betrug 48 Gew.-% Polystyrol, 17 Gew.-% Polybutadien und 35 Gew.-% Polymethylmethacrylat. Die Hydrierung wurde wie bei der

Komponente B2 beschrieben durchgeführt (Hydrierungsgrad > 99%).

Komponente B4

Hydriertes Poly(styrol-b-butadien-b-methylmethacrylat)-Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von $M_n = 180\,000$ (Zahlenmittel) und einer Uneinheitlichkeit von 0,05. Die Zusammensetzung betrug 44 Gew.-% Polystyrol, 6 Gew.-% Polybutadien und 50 Gew.-% Polymethylmethacrylat. Die Hydrierung wurde wie bei der Komponente B2 beschrieben durchgeführt (Hydrierungsgrad > 99%).

Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen ($M_n =$ Zahlenmittel, $M_w =$ Gewichtsmittel, $U = M_w/M_n - 1$) wurden durch Gelpermeationschromatographie gegenüber Polystyrol-Eichstandards bestimmt (s. Beschreibung S. 10). Die chemische Zusammensetzung und die Mikrostruktur des Polybutadien-Mittelblocks wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Gerät: AC 300 der Firma Bruker) bestimmt. Die Glasübergangstemperaturen (T_g) wurden durch dynamisch mechanische Analyse bei einer Meßfrequenz von 1 rad/s ermittelt (Gerät: Rheometrics Solido Analyser RSA II).

Herstellung der Polymermischungen

Die Komponenten A) bis C) wurden in Tetrahydrofuran (1,2 Gew.-%) bei 50°C gelöst und im zehnfachen Überschuß Methanol gefällt. Das Lösungsmittel wurde abgetrennt und das erhaltene Material wurde im Vakuum drei Tage bei 50°C getrocknet. Die Herstellung der Probekörper erfolgte durch Verpressen in der Schmelze mit geeigneten Preßformen auf einer heizbaren Vakuumhydraulikpresse bei 240°C für 45 Minuten.

Tabelle 2

Zusammensetzung der Polymermischungen

1	18 A	9 B 1	73 C
2	17 A	17 B 1	67 C
3	33 A	17 B 2	50 C
4	33 A	17 B 3	50 C
5	33 A	17 B 4	50 C
1*	20 A	—	80 C
2*	40 A	—	60 C

*) zum Vergleich

III. Eigenschaften der Polymermischungen

1. Dynamisch mechanische Analyse

Tabelle 3

Einfluß des Dreiblockcopolymeren B1 auf das Phasenverhalten der Polymermischungen

Versuch	T_g (PB)	T_g (PPE)
1	— 13	205
2	— 11	195
1*	—	227

Die Versuche der Tabelle 3 zeigen die Wirksamkeit des unhydrierten Dreiblockcopolymeren B1 als Phasenvermittler am Beispiel von Polymermischungen mit Polyphenylenether A und Poly(styrol-coacrylnitril) C. Ein Kriterium für die Verträglichkeit ist die Veränderung der Glastemperaturen in der Mischung gegenüber den Reinkomponenten, wie sie beispielsweise durch die Fox-Gleichung beschrieben werden kann (H.-G. Elias: Makromoleküle, 5. Auflage 1990, Basel, Heidelberg, New York, S. 854 ff.). Diese wurden durch dynamisch-mechanische Analyse bestimmt. Die entsprechenden Meßkurven für die Versuche 1 und 2 sind in der Fig. 1 wiedergegeben. Dabei tritt eine enorme Verschiebung des Glasübergangs des Polyphenylenethers beim Zusatz

des Dreiblockcopolymeren auf (von 227°C für reines PPE auf 205°C bzw. 195°C bei Zusatz von 9 bzw. 17 Gew.-% Dreiblockcopolymer). Dies ist ein indirektes Maß für die Verträglichkeit des Polyphenylenethers und den Polystyrol-Endblöcken des Dreiblockcopolymeren. Es liegt hier keine grobdisperse reine PPE-Phase vor, sondern eine fein dispergierte Mischphase aus Polyphenylenether und Polystyrol-Blöcken. Dagegen liegt in den Mischungen eine reine Polybutadienphase vor, zu erkennen an den relativ schwachen Glasübergängen bei -13 bzw. -11°C. Die Polybutadien-Blöcke bilden damit eine elastomere Zwischenschicht zwischen den beiden Hartphasen. In der zweiten Hartphase, dem Poly(styrol-co-acrylnitril) ist das Blockcopolymer wieder verankert, d. h. hier liegt Mischbarkeit zwischen dem Poly(styrol-coacrylnitril) und dem Polymethylmethacrylat-Endblock des Dreiblockcopolymeren vor. Bedingt durch die geringe Differenz der Glastemperaturen von Poly(styrol-co-acrylnitril) und Polymethylmethacrylat bleibt in diesem Fall die Lage der Glasübergangstemperatur von Poly(styrol-co-acrylnitril) nahezu unverändert.

Die Polybutadien-Zwischenphasen werden auch mit hydrierten Blockcopolymeren beobachtet. Die Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse für Mischungen von Polyphenylenether mit Poly(styrol-co-acrylnitril), die jeweils die gleiche Menge (17 Gew.-%) verschiedener hydrierter Dreiblockcopolymere enthalten. Die Verwendung hydrierter Blockcopolymere bietet gegenüber den unhydrierten Blockcopolymeren den Vorteil größerer thermischer Stabilität.

Tabelle 4

Einfluß der hydrierten Dreiblockcopolymere (B2, B3, B4) auf das Phasenverhalten der Polymermischungen

Versuch	Tg (PEB)	Tg (PPE)
3	-41	210
4	-43	200
5	-42	212
2*	-	227

Das Verhalten der hydrierten Dreiblockcopolymere (B2, B3, B4) in den ternären Mischungen ist ähnlich wie das der nicht hydrierten Dreiblockcopolymere. Die verwendeten Dreiblockcopolymere unterscheiden sich im wesentlichen durch ihren unterschiedlichen "EB"-Gehalt. ("EB" steht für die Struktur des hydrierten Polybutadien). In allen drei Fällen ist die Lage der Glas Temperatur des elastomeren Mittelblocks bei etwa -40°C. Der Glasübergang der Polyphenylenether-Phase ist bei allen drei Blends gegenüber dem Homopolymer deutlich erniedrigt und zeigt wieder die Durchmischung von Polyphenylenether und den Polystyrol-Endblöcken des Dreiblockcopolymeren. Der Absolut-Wert der Absenkung der Glas Temperatur hängt von der Länge des Polystyrolblocks und dem Gewichtsverhältnis von Polyphenylenether zu Polystyrol ab. Diese Durchmischung der Polystyrol-Endblöcke mit dem Polyphenylenether kommt nicht durch eine Mizellbildung der Dreiblockcopolymere in der Polyphenylenether-Phase zustande, was einer Schlagzähmodifizierung entsprechen würde. Vielmehr sind die Dreiblockcopolymere an der Phasengrenze angereichert. Würden die Dreiblockcopolymere mizellar im Polyphenylenether verteilt sein, so würden neben den "EB"-Mikrodomänen auch reine Polymethylmethacrylat-Mikrodomänen vorliegen. Mechanisch dynamische Messungen zeigen jedoch, daß keine Relaxation von reinen Polymethylmethacrylat-Mikrodomänen auftritt. Der elastomere "EB"-Mittelblock des Dreiblockcopolymeren bildet somit eine reine Mikrophase. Die Polymethylmethacrylat-Endblöcke sind im Poly(styrol-co-acrylnitril) verankert und die Polystyrol-Endblöcke sind mit dem Polyphenylenether durchmischt. Das bedeutet, daß die Polyphenylenetherphase fein dispergiert vorliegt.

2. Bruchmechanik zur Charakterisierung der Phasenhaftung

Meßmethode

In einer Spannungs-Dehnungs-Apparatur wurden die jeweils 4 cm langen Formkörper eingespannt (beidseitig) und in der Probenmitte durch Krafteinwirkung gebrochen. Die Fig. 2 bis 6 zeigen die aufzuwendende Kraft als Funktion des Vorschubs. Die Stelle der Kurven, welche durch einen Pfeil gekennzeichnet ist, zeigen den Beginn der Deformation. (\bar{A} = integrierte Fläche der Kurve \propto Schädigungsarbeit).

Fig. 2 zeigt das Bruchverhalten der Komponente C

Fig. 3 zeigt das Bruchverhalten eines ASA-Polymeren mit einem Kautschukgehalt (Weichphasengehalt) von 28 Gew.-%, der Gesamtgehalt an Pfropfkautschuk beträgt 46,6 Gew.-%

Fig. 4 zeigt das Bruchverhalten einer PPE/SAN-Mischung gemäß Vergleichsbeispiel 2*

Fig. 5 zeigt das Bruchverhalten der erfindungsgemäßen Mischung aus Beispiel 3

Fig. 6 zeigt das Bruchverhalten einer Mischung aus Komponente A und C mit einem Blockcopolymeren gemäß JP-A 01/54052, welches aus einem Polystyrolblock mit einem M_n (Zahlenmittel) von 78 000 und einem PMMA-Block mit einem M_n (Zahlenmittel) von 91 000 (46/54 Gewichtsverhältnis) besteht und durch anionische Polymerisation erhältlich ist.

Die Mengenverhältnisse der Blendzusammensetzung betragen:

50 Gew.-% SAN (Komponente C)

33 Gew.-% PPE (Komponente A)

17 Gew.-% Styrol/PMMA Blockcopolymer (Komponente B*).

Der Vergleich insbesondere von Fig. 3 mit Fig. 5 zeigt, daß die erfindungsgemäße Polymermischung bei einem Gehalt von 33 Gew.-% des amorphen Polymers PPE ein wesentlich höheres Zähigkeitsniveau aufweist im Vergleich zu einer reinen ASA-Abmischung, welche insgesamt einen erheblich größeren Kautschukanteil aufweist als die erfindungsgemäße Mischung.

Im Vergleich zum Blend ohne Copolymer (Fig. 4) und den aus dem Stand der Technik bekannten Blends (Fig. 6) ist die Zähigkeit wesentlich besser. Die sehr gute Phasenanbindung des erfindungsgemäßen Blends zeigt sich darüber hinaus auch im Bruchbild der Proben. Diese sind durch kontinuierliche Crazebildung fast homogen weiß.

Patentansprüche

1. Mehrphasige Polymermischungen, enthaltend

A) 10 bis 89 Gew.-% eines Polyphenylenethers

B) 1 bis 40 Gew.-% eines A-B-C-Blockcopolymeren, aufgebaut aus einem vinylaromatischen Block A und einem konjugierten Dien als Block B sowie einem Block C aus C_1-C_{18} Alkylestern der Acrylsäure oder C_1-C_{18} Alkylestern der Methacrylsäure oder deren Mischungen,

C) 10 bis 89 Gew.-% mindestens einer weiteren Polymerkomponente, welche von A) und B) verschieden ist.

2. Mehrphasige Polymermischungen nach Anspruch 1, wobei die Komponente A) bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf A), durch ein vinylaromatisches Polymer ersetzt ist.

3. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei das Copolymer B) durch sequentielle anionische Polymerisation erhältlich ist.

4. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen der Block A des A-B-C-Blockcopolymeren aus Polystyrol aufgebaut ist.

5. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei der Block B des A-B-C-Blockcopolymeren aus Polybutadien oder Polyisopren aufgebaut ist.

6. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei der Block C des A-B-C-Blockcopolymeren aus Polymethylmethacrylat aufgebaut ist.

7. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 1 bis 6, in denen der Block A des Blockcopolymeren mit dem Polyphenylenether A) verträglich ist und der Block C des Blockcopolymeren mit der Komponente C verträglich ist.

8. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 1 bis 7, in denen die Blöcke A) und C) des Blockcopolymeren eine Glasübergangstemperatur größer 0°C und der Block B) eine Glasübergangstemperatur kleiner 0°C aufweist.

9. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 1 bis 8, in denen die Komponente B, bezogen auf B, aus

10—85 Gew.-% des Blockes A

5—80 Gew.-% des Blockes B

10—85 Gew.-% des Blockes C

aufgebaut ist.

10. Mehrphasige Polymermischungen nach den Ansprüchen 1 bis 9, in denen die Komponente C) aus einem ASA oder ABS oder SAN-Polymeren oder einem Polymer eines C_1-C_{18} Alkylester der Acrylsäure oder eines C_1 bis C_{18} Alkylester der Methacrylsäure oder deren Mischungen aufgebaut ist.

11. Verwendung der mehrphasigen Polymermischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

12. Formkörper erhältlich aus den mehrphasigen Polymermischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

FIG.1

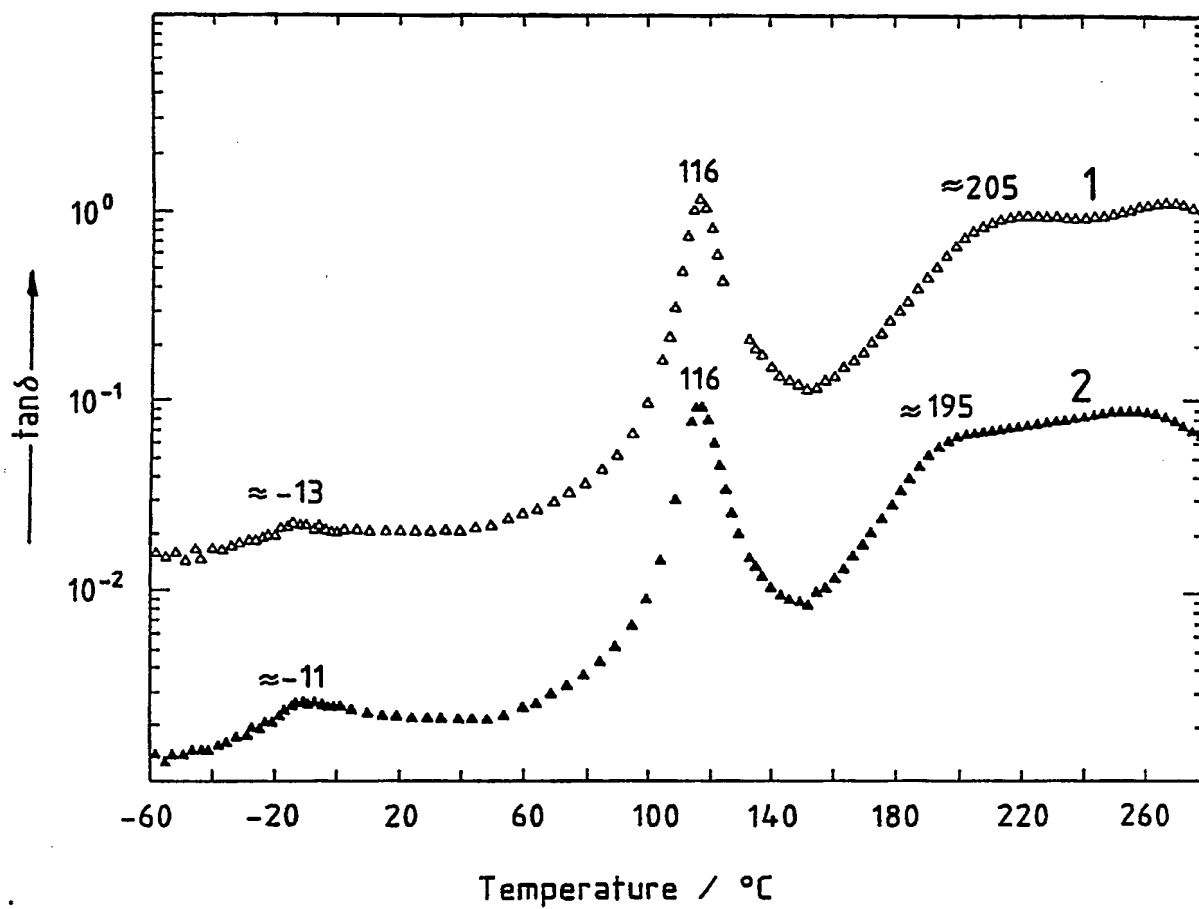


FIG.2

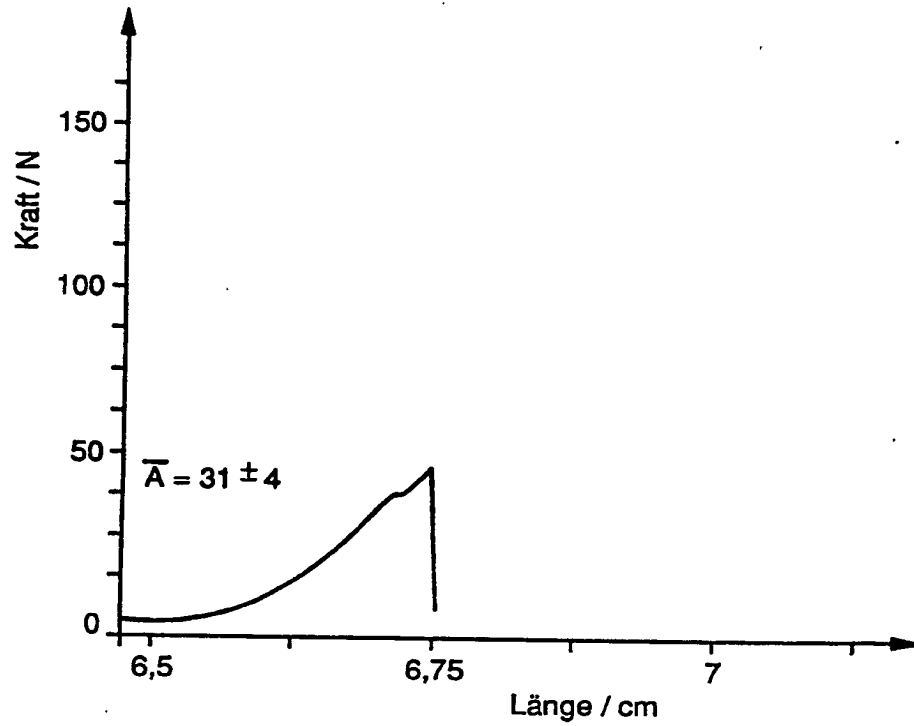


FIG.3

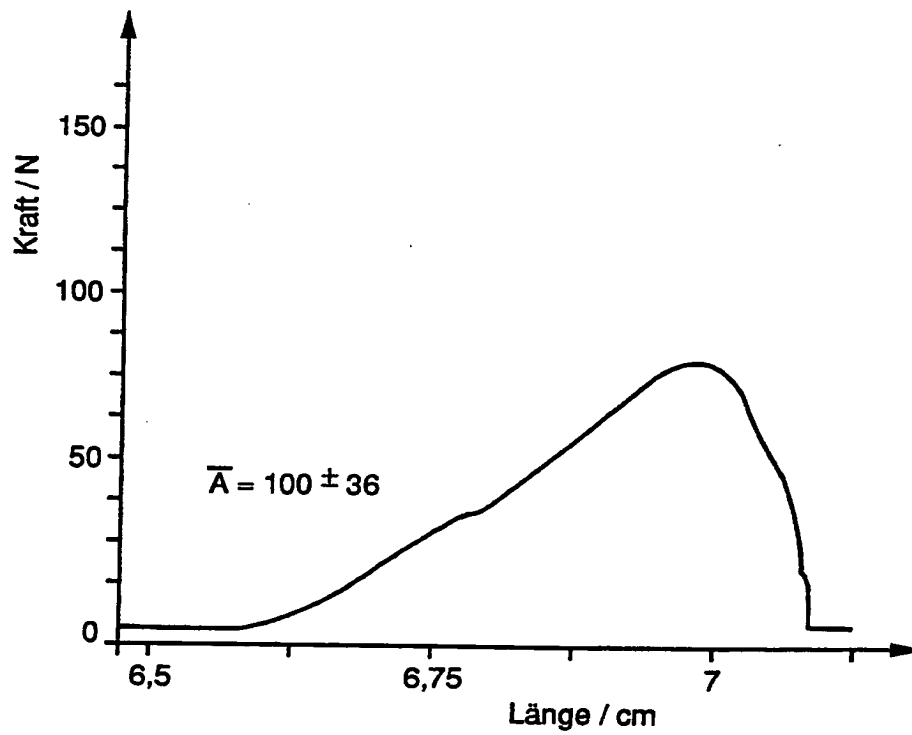


FIG.4

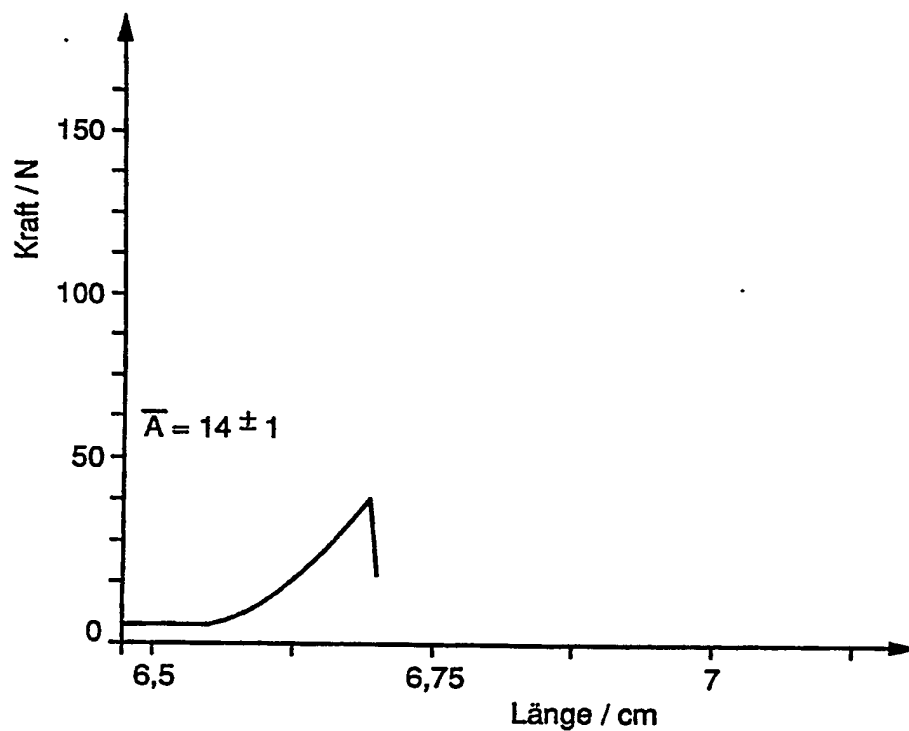


FIG.5

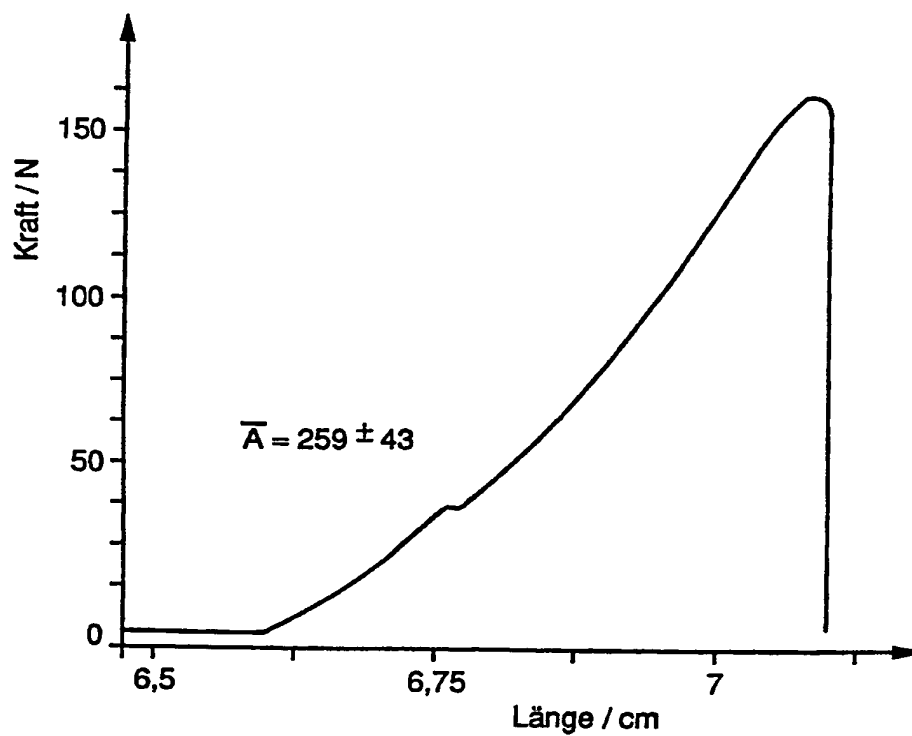


FIG.6

